

УДК 621.794.4: 546.682'86

## РІДКОФАЗНЕ ТРАВЛЕННЯ АНТИМОНІДУ ІНДІЮ БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ РОЗЧИНАМИ СИСТЕМ $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –органічна кислота

Н.В. Кусяк.

Житомирський державний університет ім. Івана Франка.

З.Ф. Томашик, В.М. Томашик.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

*Досліджено характер хімічного розчинення антимоніду індію в розчинах систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –органічна кислота, встановлено концентраційні залежності швидкості травлення та області існування поліруючих та неполіруючих розчинів і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. Оптимізовано склади поліруючих травників і технологічні режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів  $\text{InSb}$ .*

**Ключові слова:** травлення, хіміко-динамічне полірування, антимонід індію, кінетика розчинення, бромвиділяючі травники

### Вступ

Хімічне травлення напівпровідникових матеріалів використовується для відповідної підготовки поверхні підкладок, видалення  $p$ - або  $n$ -шарів, створення мезаструктур і канавок на пластинах і багатошарових структурах, для витравлювання вікон з заданим нахилом стінок в шарах напівпровідників та діелектриків, а також для оцінки дефектів. За даними статистичного аналізу типів відмов напівпровідникових приладів майже 40% з них пов'язано зі способами обробки та підготовки поверхні, а близько 60% – з дефектами меж розподілу фаз [1]. Тому одержання високоякісної поверхні напівпровідникових підкладок, максимально досконалих за структурою, геометрією і однорідних за хімічною природою та чистотою, є однією з найбільш актуальних проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства.

Пошук нових менш токсичних та більш технологічних травильних композицій показав перспективність дослідження бромвиділяючих розчинів систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –органічна кислота, в яких виявлено широкий спектр поліруючих сумішей для напівпровідникових сполук типу  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  та  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [2-5].

Так, авторами [2] досліджено характер і кінетику хімічного розчинення нелегованого і легovanого домішками Ga, Ge, Sb, Sn та (As+Cl) телуриду кадмію в розчинах системи  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ , а в роботі [3] вивчено хімічну взаємодію цих матеріалів з травильними сумішами системи  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –тартратна кислота. Результати дослідження хімічної поведінки  $\text{InAs}$ ,  $\text{InAs}(\text{Sn})$ ,  $\text{InSb}$  та  $\text{GaAs}$  в розчинах системи  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ , а також  $\text{InAs}$  і  $\text{InAs}(\text{Sn})$  в травильних сумішах  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –лактатна кислота представлено в [4, 5]. В усіх вищезгаданих роботах встановлено концентраційні залежності швидкостей травлення вказаних напівпровідників, визначено границі існування поліруючих травників, що характеризуються невеликими (0,5–15 мкм/хв) швидкостями розчинення, та встановлено вплив легування на швидкість і якість полірованої поверхні, одержаної методом хіміко-динамічного полірування (ХДП). Як показали дослідження, дія вказаних травників на поверхню напівпровідника залежить не тільки від умов проведення процесу хімічної обробки, але і від природи третього компоненту – органічної кислоти.

Метою цієї роботи є дослідження характеру хімічного розчинення антимоніду індію в бромвиділяючих розчинах систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –органічна (оксалатна, цитратна, лактатна) кислота, побудова відповідних діаграм Гіббса, встановлення концентраційних меж розчинів за характером отриманої в результаті хімічного травлення поверхні, дослідження кінетики та визначення лімітуючих стадій процесів розчинення, а також оптимізація складів поліруючих травників і режимів проведення ХДП антимоніду індію.

### Методика експерименту

Для дослідження кінетичних закономірностей та механізму розчинення антимоніду індію використовували методику диску, що обертається, і відповідний пристрій для її реалізації (установка ХДП) [2, 6]. Вибір компонентів травника та підбір їх співвідношення проводили в результаті встановлення концентраційної залежності швидкості розчинення (побудова діаграм Гіббса із застосуванням методу математичного планування експерименту на симплексах). Для з'ясування механізму процесу розчинення вимірювали залежність швидкості розчинення від швидкості обертання диску і температури, будуючи їх в координатах  $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$  та  $\ln v \sim 1/T$ .

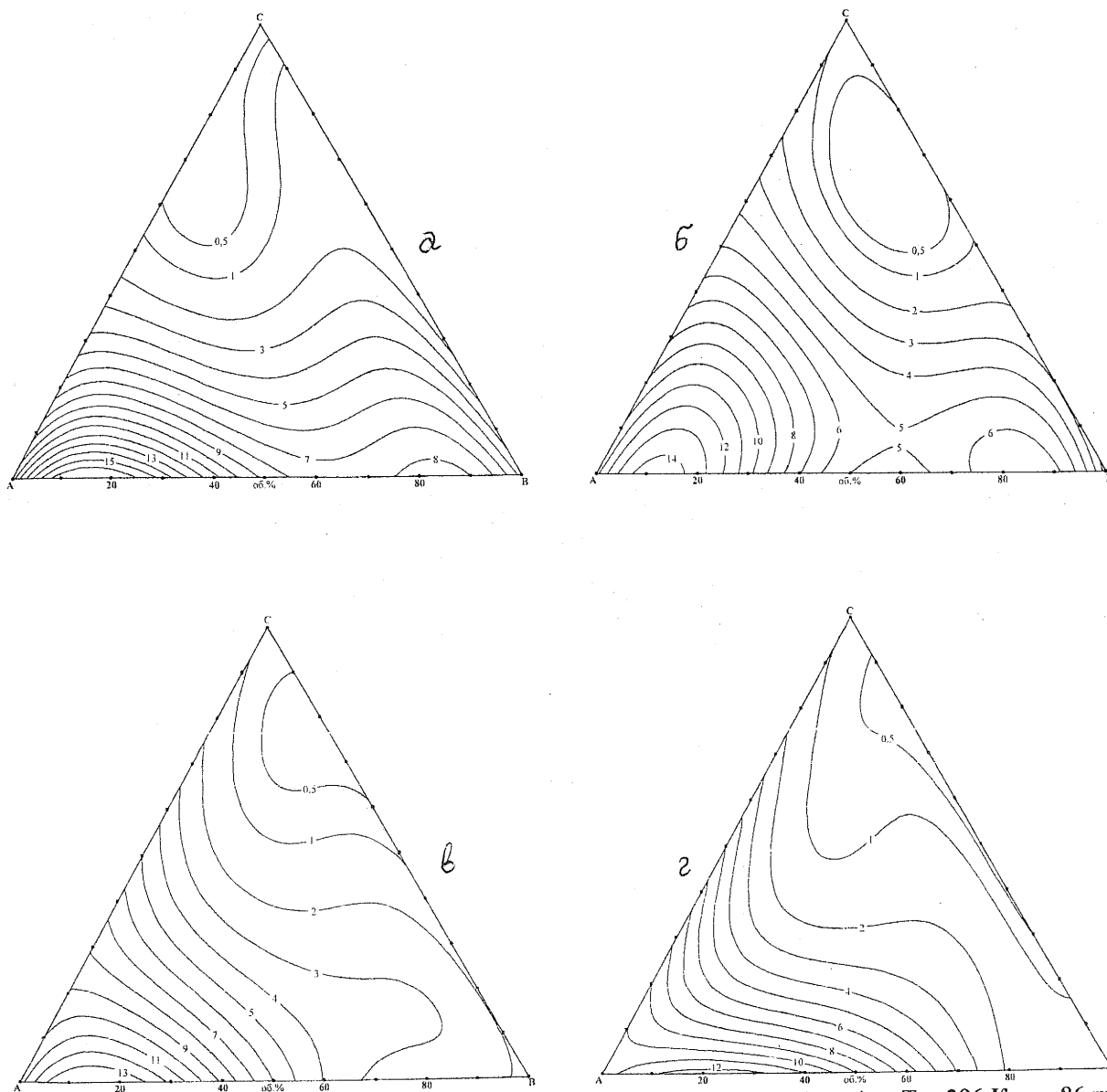


Рис. 1. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв,  $T = 296\text{ K}$ ,  $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$ ) в розчинах систем  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (а),  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (б),  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--(C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{:EG} = 1\text{:}1)$  (в) та  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (г) при об'ємному співвідношенні  $\text{H}_2\text{O}_2\text{:HBr:органічна кислота}$  в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 60:40:0 (в).

Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу після кожного етапу розчинення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю  $\pm 0,5\text{ мкм}$ . Стан поверхні після травлення досліджували за допомогою універсального контрольного мікроскопа Zeiss Jenatech Inspection з цифровою відеокамерою (збільшення від  $25\times$  до  $1600\times$ ) та приладу DEKTAK 3030 Auto II для вимірювання шорсткості полірованої поверхні.

### Результати експерименту та їх інтерпретація

Для проведення експериментів використовували монокристалічні пластини нелегованого InSb *n*-типу марки „ИСЭВ-1”, орієнтованого в напрямку [211]. Травильні суміші готували за методикою, описаною в [2, 3], причому використовували 40% HBr марки “ос. ч”, а також 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 9% оксалатну (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 20% цитратну (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), 40% лактатну (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) та етиленгліколи (ЕГ) марки “х. ч”. Об’ємне співвідношення компонентів H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HBr : органічна кислота в вершинах досліджуваного концентраційного трикутника ABC складало: А – 10:90:0, В – 20:20:60 С – 50:50:0.

На рис. 1а представлена концентраційна залежність швидкості травлення InSb в розчинах системи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> у виділеному концентраційному трикутнику ABC. В області збагачених на HBr сумішей спостерігається найбільша швидкість розчинення InSb у цій системі (~ 16 мкм/хв), оскільки саме тут виділяється найбільша кількість елементарного Br<sub>2</sub>, і фактично розчинення InSb проходить в розчинах системи Br<sub>2</sub>–HBr. При поступовому додаванні окисника швидкість травлення зменшується і в області кута С (збагачені на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> розчини) вона є мінімальною (~ 0,5 мкм/хв).

За кінетичними даними в цій системі існує дві області складів травників, що характеризуються різним характером травленої поверхні InSb. Перша область при об’ємному співвідношенні компонентів H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HBr:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = (10–25):(90–80):(0–20) характеризується високою поліруючою здатністю травильних сумішей, а швидкість хімічного травлення в ній змінюється від 7 до 16 мкм/хв. Інші розчини цього концентраційного трикутника формують блискучу поверхню з ямками травлення.

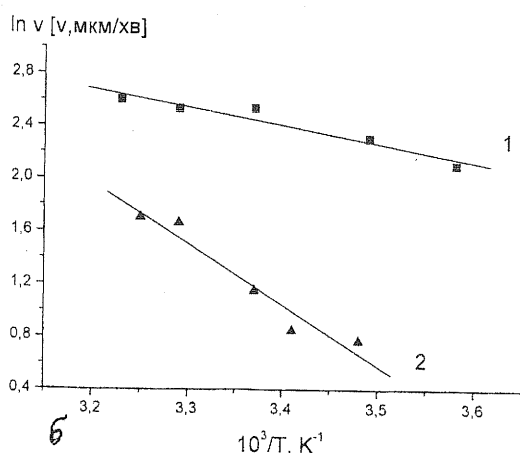
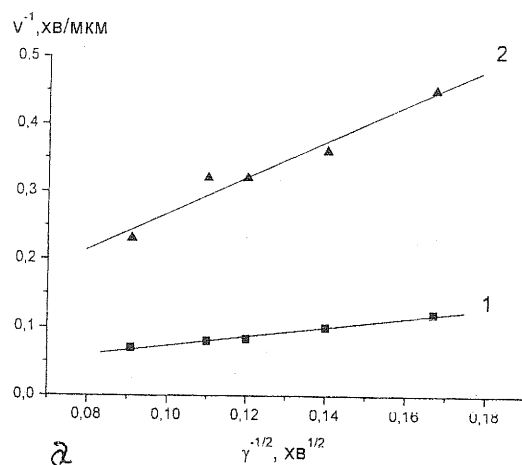


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення InSb від швидкості перемішування ( $T = 297 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в розчинах системи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> при об’ємному співвідношенні H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HBr : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 26,1 : 54,1 : 19,8.

Введення цитратної кислоти до складу бромвиділяючих травників дає змогу розширити діапазон поліруючих складів розчинів, зменшити швидкості розчинення та покращити якість полірованої поверхні. Концентраційна залежність швидкості розчинення антимоніду індію в розчинах системи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> приведена на рис. 1б. Видно, що максимальна швидкість травлення (~ 14 мкм/хв) спостерігається в області розчинів, збагачених на HBr (кут А діаграми Гіббса). В сумішах, збагачених на C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> та з незначним вмістом HBr, швидкість травлення починає збільшуватися, а подальше додавання до збагачених HBr розчинів цитратної кислоти та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> призводить до зменшення швидкості розчинення InSb (мінімальна швидкість травлення складає ~ 0,5 мкм/хв).

В системі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> область поліруючих розчинів дещо більша порівняно з системою H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і обмежена складами (об.%): (10-25) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + (90-70) HBr + (35-0) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, а швидкість полірування змінюється від 8 до 14 мкм/хв. При розчиненні InSb в неpolіруючих розчинах поверхня має відмінний блиск, проте появляються нерівності, а швидкість травлення знаходиться в межах 0,5–9 мкм/хв.

В системі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> область поліруючих розчинів дещо більша порівняно з системою H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і обмежена складами (об.%): (10-25) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + (90-70) HBr + (35-0) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, а швидкість полірування змінюється від 8 до 14 мкм/хв. При розчиненні InSb в неpolіруючих розчинах поверхня має відмінний блиск, проте появляються нерівності, а швидкість травлення знаходиться в межах 0,5–9 мкм/хв.

З метою зменшення швидкості розчинення до складу травника часто вводять в'язку речовину, наприклад етиленгліколь (ЕГ). Процес розчинення антимоніду індію в розчинах системи  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$  – ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{:EG} = 1\text{:}1$ ) повинен призвести до зміни якості поверхні та зменшення швидкості травлення в порівнянні з розчинами системи  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

Діаграма “швидкість травлення InSb – склад травника” для системи  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{:EG} = 1\text{:}1$  показана на рис. 1в. Область поліруючих розчинів невелика і обмежена концентраціями 0-15 об. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 75-90 об. % HBr, 0-25 об. % ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{:EG} = 1\text{:}1$ ), а швидкість травлення в ній змінюється від 7 до 13 мкм/хв. Область неполіруючих розчинів (швидкість розчинення знаходиться в межах від 0,5 до 6 мкм/хв) характеризується меншим вмістом HBr, а поверхня обробленого в цих розчинах InSb має відмінний блиск з ямками травлення. З трикутника Гіббса видно (рис. 1в), що максимальна швидкість травлення знаходиться в розчинах, збагачених HBr, а розчини з мінімальною швидкістю травлення розміщені в верхній (кут С) та нижній (кут В) частині концентраційного трикутника.

Домогтися покращення стану поверхні напівпровідникових матеріалів, зменшення швидкості травлення можна не лише додаванням ЕГ, але і додаванням такого в'язкого розчинника, як лактатна кислота ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ). Концентраційна залежність швидкості травлення InSb в розчинах системи  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  представлена на рис. 1г. Видно, що при розчиненні InSb у вказаних розчинах швидкість травлення, починаючи від розчинів, збагачених на  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (сторона СВ), і до розчинів з максимальним вмістом HBr (кут А), монотонно збільшується від 0,5 до 12 мкм/хв.

Проведені кінетичні дослідження дозволили розмежувати області розчинів концентраційного трикутника за характером отриманої поверхні зразків InSb при їх травленні в композиціях системи  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Область поліруючих травників в даній системі, які формують дзеркальну поверхню, знаходиться в інтервалі концентрацій (об. %): (10-30)  $\text{H}_2\text{O}_2$  + (90-70) HBr + (0-30)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , а швидкість травлення в цій області змінюється від 2 до 12 мкм/хв. Розчини неполіруючої області утворюють на блискучій поверхні ямки та кільця травлення.

Отримані при дослідженні залежності швидкості взаємодії InSb від швидкості обертання диску експериментальні дані дозволили зробити висновок, що і в поліруючій, і в неполіруючій області, процес розчинення лімітується стадією дифузії (рис. 2а): як у випадку розчину 1 (12,5 об. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 72,5 об. % HBr + 15 об. %  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ), так і у випадку розчину 2 (26,1 об. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 54,1 об. % HBr + 19,8 об. %  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) прямі можна екстраполювати в початок координат.

Таблиця 1.

Склади травильних композицій та режими для ХДП антимоніду індію в розчинах систем  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--органічна кислота}$

Система розчинів	Склади травників, об. %	Т, К	$\gamma$ , хв <sup>-1</sup>	Швидкість ХДП, мкм/хв
$\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	(10-25):(90-80):(20-0)	296	86	7-16
$\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(10-25):(90-70):(30-0)	296	86	8-14
$\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{ЕГ}$	(10-15):(90-65):(25-0)	295	86	7-13
$\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	(10-30):(90-70):(30-0)	297	86	2-12

Розрахована на основі температурної залежності швидкості розчинення InSb (рис. 2б)  $E_a$  для розчину 1 становить 11,8 кДж/моль, що підтверджує дифузійний механізм процесу розчинення сполуки в данному розчині. Щодо значення  $E_a$  для другого розчину, то воно перевищує 30 кДж/моль і становить 38,3 кДж/моль, тобто температурна залежність свідчить про змішаний механізм процесу травлення InSb в цьому розчині. Розходження з результатом дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску для даного розчину (дифузійний механізм) пояснюється тим, що в змішаному механізмі переважають дифузійні процеси або при підвищенні температури поверхня InSb частково пасивується, що приводить до того, що швидкість розчинення не залежить від температури.

Аналогічні результати було отримано і при дослідженні розчинення антимоніду індію в травильних композиціях інших вищенаведених потрійних систем. Це дало можливість встано-

вити склади травильних композицій та режими для ХДП антимоніду індію в розчинах систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –органічна кислота (табл. 1).

### Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного травлення антимоніду індію розчинами систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –органічна кислота, побудовані поверхні однакових швидкостей травлення (діаграми Гіббса), встановлено області існування поліруючих та неpolіруючих розчинів і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. Оптимізовано склади поліруючих травників і технологічні режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів  $\text{InSb}$ .

### ЛІТЕРАТУРА:

1. Перевошиков В.А., Скупов В.Д. Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников – Н. Новгород, ННГУ. - 1992. - 198 с.
2. Стратийчук И.Б., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. Влияние легирования теллурида кадмия на химическое взаимодействие с растворами системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$  // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 2095-2100.
3. Стратийчук И.Б., Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Фейчук П.И. Химико-динамическое полирование полупроводниковых материалов на основе  $\text{CdTe}$  растворами системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$ –винная кислота // Нові технології. – 2004. – № 3 (6). – С. 29-33.
4. Tomashik V.M., Tomashik Z.F., Lukiyanchuk E.M., Stratiychuk I.B. Chemical treatment of semiconductor surfaces – one of the main problem of modern semiconductor material sciences // ASDAM 2004, The Fifth Intern. Conf. on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, October 17-21, 2004. - Smolenice Castle, Slovakia. – 2004. – P. 45-48.
5. Томашик З.Ф., Кусяк Н.В., Томашик В.Н. Химическое травление  $\text{InAs}$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{GaAs}$  в растворах системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HBr}$  // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38. – № 5. – С. 535-538.
6. Томашик В.Н., Сава А.А. Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // Заводск. лаборатория. – 1987. – Т. 53. – № 7. – С.65.

*Отримано редакцією 22.02.2005.*

© Кусяк Н.В., 2005.

© Томашик З.Ф., 2005.

© Томашик В.Н., 2005.

Кусяк Наталія Володимирівна, кандидат хімічних наук, зав. кафедри хімії Житомирського державного університету ім. І. Франка.

Томашик Зінаїда Федорівна, кандидат хімічних наук, ст. н. співр., Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

Томашик Василь Миколайович, доктор хімічних наук, проф., вчений секретар Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.